

明 細 書

耐食性、導電性および皮膜外観に優れた表面処理鋼板

技術分野

本発明は、自動車、家電あるいは建材等の用途に最適な表面処理鋼板に関する。特に、製造時の排水処理や製品を取扱う際に、作業員、ユーザーあるいは環境に悪影響を及ぼす恐れのある 6 価クロムを含まない環境調和型の表面処理鋼板に関する。

背景技術

自動車用鋼板、家電製品用鋼板、建材用鋼板には、従来から亜鉛またはアルミニウムを含有するめっきを鋼板の表面に設け、さらにクロメート処理された鋼板が幅広く用いられてきた。クロメート処理は、耐食性（耐白錆性、耐赤錆性）を向上させる目的で、6 価クロムを主成分とした処理液によりクロメート層を形成させるものである。しかし、クロメート処理は公害規制物質である 6 価クロムを使用するため、最近では環境や人体に対する影響の観点から、6 価クロムを用いない無公害な処理皮膜が提案されている。このうち、有機化合物や有機樹脂を利用した方法が幾つか提案されており、例えば、以下のような方法を挙げることができる。

- (1) 特開昭 63-90581 号公報には、エポキシ樹脂とアミノ樹脂とタンニン酸を混合した熱硬化性塗料を用いる方法が開示されている。
- (2) 特開平 8-325760 号公報には、水系樹脂と多価フェノールカルボン酸の混合組成物を用いるなど、タンニン酸のキレート力を利用する方法が開示されている。
- (3) 特公昭 53-27694 号公報には、ヒドラジン誘導体水溶液をブリキ又は亜鉛鉄板の表面に塗布する表面処理方法が開示されている。

(4) 特開 2002-53980 号公報および特開 2002-53979 号公報には、下層に酸化物を含有するリン酸及び／又はリン酸化合物皮膜、その上層に樹脂皮膜からなる有機複合被覆を形成させる技術が開示されている。

しかしながら、これらの従来技術には以下に述べるような問題点がある。

上記 (1) ～ (3) の方法は、いずれも耐食性が不十分である。これは、得られる皮膜が自己補修効果を有していないことに一因がある。

クロメート皮膜による耐食性は、バリア効果と自己補修効果との相乗効果によって発現する。バリア効果とは、3 価 Cr 主体の難溶性化合物（水和酸化物）による腐食因子（水、酸素、塩素など）に対する障壁効果である。自己補修効果とは、6 価 Cr による腐食起点での保護皮膜形成効果である。

ところが、上記 (1) ～ (3) のクロムフリー技術では、バリア効果についてはクロムに頼らなくとも有機樹脂等によってある程度付与できるものの、自己補修効果については、6 価 Cr の自己補修性が発現できないため、高度の耐食性は実現できない。

一方、上記 (4) の技術では、上層に自己補修性を発現する特定の物質を添加することによりある程度の耐食性の向上は見られるが、必ずしも十分なものではない。これは、亜鉛めっきと上層との界面に形成される皮膜、すなわち下層皮膜に 6 価 Cr がないので、自己補修性による直接的な防錆効果が得られないためである。

したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、皮膜中に 6 価クロムなどの公害規制物質を含有することなく、優れた耐食性を有ししかも導電性および皮膜外観にも優れた表面処理鋼板を提供することである。

発明の開示

本発明は、鋼板；

該鋼板の少なくとも片面に、亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有するめっき層；

該めっき層の表面に、 (α) SiO_2 換算で $1 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$ のシリカ、 (β) P換算の合計で $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ のりん酸基、 (γ) 金属元素に換算して合計で $0.5 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ のMg、MnおよびAlの中から選ばれる少なくとも1種の金属、および (δ) V換算で $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ の4価のパナジウム化合物を含有する第1層皮膜；および、

該第1層皮膜の表面に、OH基およびCOOH基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する樹脂(A)、および下記(a)～(e)からなる群より選ばれる少なくとも1種の防錆添加成分(B)を含有し、かつ膜厚が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の第2層皮膜；

(a) りん酸塩

(b) Caイオン交換シリカ

(c) モリブデン酸塩

(d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機化合物

を有する表面処理鋼板である。

なお、この表面処理鋼板は、該樹脂(A)が、皮膜形成用の有機樹脂と、一部または全部が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有物(D)との反応生成物(X)であるのが好ましい。

また、本願では、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、 (α) シリカと、 (β) リン酸および／またはリン酸化合物と、 (γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物および／または複合化合物として含まれる場合を含む）と、 (δ) 4価のパナジウム化合物と、を含有するとともに、これら各成分の付着量が、

(α) シリカ： SiO_2 換算で $1 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$

(β) リン酸および／またはリン酸化合物：P換算の合計で $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属：Mg、Mn、Al換算の合計で0.5～800mg/m²

(δ) 4価のバナジウム化合物：V換算で0.1～50mg/m²である複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、OH基および／またはCOOH基を有する有機高分子樹脂（A）、該樹脂100質量部（固形分）に対して下記（a）～（e）の中から選ばれる1種以上の防錆添加成分（B）を合計で1～100質量部（固形分）含有する、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性、導電性および皮膜外観に優れた表面処理鋼板を提供する。

（a）リン酸塩

（b）Caイオン交換シリカ

（c）モリブデン酸塩

（d）酸化ケイ素

（e）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

発明を実施するための最良の形態

上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっきを施した鋼板の表面に、第1層皮膜として4価のバナジウム化合物を含む特定の複合酸化物皮膜を形成し、その上部に第2層皮膜として特定の有機高分子樹脂と、特定の自己補修発現物質を適量配合した有機皮膜を形成することにより、格段に優れた耐食性を有することを見出した。

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

本発明の表面処理鋼板のベースとなる亜鉛を含有するめっきを施した鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板（電気めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板）、Zn-Cr合金めっき鋼

板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Co合金めっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板（例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-55%Al合金めっき鋼板）、Zn-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg合金めっき鋼板、さらにはこれらのめっき鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板（例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板）などを用いることができる。

また、上記のようなめっきのうち、同種または異種のものを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。

また、本発明の表面処理鋼板のベースとなるアルミニウムを含有するめっきを施した鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Si合金めっき鋼板などを用いることができる。

また、めっき鋼板としては、鋼板面に予めNiなどの薄目付のめっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。

めっきの方法としては、電解法（水溶液中での電解または非水溶媒中での電解）、溶融法、気相法のうち、実施可能ないずれの方法を採用することができる。

また、後述するような二層皮膜をめっき皮膜表面に形成した際に皮膜欠陥やムラが生じないようにするため、必要に応じて、予めめっき皮膜表面にアルカリ脱脂、溶剤脱脂、表面調整処理（アルカリ性の表面調整処理、酸性の表面調整処理）などの処理を施しておくことができる。また、表面処理鋼板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、必要に応じて予めめっき皮膜表面に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオンの中から選ばれる1種以上）を含む酸性またはアルカリ性水溶液による表面調整処理を施しておくこともできる。また、電気亜鉛めっき鋼板を下地鋼板として用いる場合には、黒変を防止する目的で電気めっき浴に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオンの中から選ばれる1種以上）を添加し、めっき皮膜中にこれ

らの金属を1 ppm以上含有させておくことができる。この場合、めっき皮膜中の鉄族金属濃度の上限については特に制限はない。

次に、本願のめっき鋼板の表面に形成される第1層皮膜（以下、複合酸化物皮膜とも呼ぶ）について説明する。

この複合酸化物皮膜は、従来の酸化リチウムと酸化ケイ素からなる皮膜組成物に代表されるアルカリシリケート処理皮膜とは全く異なる。

すなわち、本発明の第1層皮膜は、

(α) シリカと、

(β) リン酸基と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる少なくとも1種の金属と、

(δ) 4価のバナジウム化合物と、

を含有する複合酸化物皮膜である。これら4つの成分を含むことによって、後述するような特有の防錆効果が得られるものである。

上記成分(α)であるシリカとしては、耐食性の観点から特にコロイダルシリカが好ましい。また、そのなかでも特に粒子径が14 nm以下のもの、さらに望ましくは8 nm以下のものが好ましい。

また、フュームドシリカ微粒子を皮膜組成物溶液に分散させたものを用いることもできる。そのような場合には、粒子径が12 nm以下のもの、さらに望ましくは7 nm以下のものが好ましい。

皮膜中での上記成分(α)の片面当りの付着量は、SiO₂換算で1～2000 mg/m²とする。SiO₂換算での付着量が1 mg/m²未満では成分(α)の添加による効果が十分に期待できず、一方、2000 mg/m²を超えると密着性、黒変性に問題が生じる。より好ましい付着量は5～1000 mg/m²、特に好ましくは10～200 mg/m²である。

次に、前記成分(β)であるりん酸基について説明する。通常、酸基とは、酸の分子から金属と置換し得る水素原子を1個、またはそれ以上を除いた残りの部分をいう。本発明で言うりん酸基とは、りん酸アナログから金属と置換し得る

水素原子を1個、またはそれ以上除いた残りの部分をいう。このようなりん酸アナログとは、りんを含有する酸類を指す。例えば、五酸化りんが種々の程度に水化して生ずる一連の酸が含まれ、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸などの縮合りん酸、さらには亜りん酸、次亜りん酸などの亜りん酸類が挙げられる。本発明で用いられる該りん酸基は、より具体的には、りん酸および／またはりん酸化合物である。例えば、前述したりん酸アナログおよびそれらの各種塩が挙げられる。また、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることもできる。各種塩とは、オルトリン酸を例にすれば、第一りん酸塩、第二りん酸塩、第三りん酸塩などが相当する。これらの金属塩や化合物などの1種または2種以上を皮膜組成物中に添加することにより皮膜成分として配合することができる。

皮膜中のりん酸化合物の存在形態も特別な限定はなく、また、結晶もしくは非結晶であるか否かも問わない。また、皮膜中のりん酸および／またはりん酸化合物のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。

皮膜中での上記成分(β)の片面当りの付着量は、P換算の合計で1～1000mg/m²とする。P換算での付着量が1mg/m²未満では成分(β)の添加による効果が十分に期待できず、一方、1000mg/m²を超えると耐食性、スポット溶接性に問題が生じる。より好ましい付着量は5～500mg/m²、特に好ましくは10～100mg/m²である。

上記成分(γ)であるMg、Mn、Alの中から選ばれる少なくとも1種の金属が皮膜中に存在する形態は特に限定されない。該金属は、化合物および／または複合化合物として含まれる場合も含む。通常、金属化合物の一部として皮膜中に添加される。金属単体として、或いは酸化物、水酸化物、水和酸化物、りん酸化合物、配位化合物などの化合物若しくは複合化合物として存在してもよい。これらの化合物、水酸化物、水和酸化物、りん酸化合物、配位化合物などのイオン性、溶解度などについても特に限定されない。したがって、該金属成分は、上記りん酸系化合物の一部として含有される金属であってもよいし、その他の金属化

合物の一部として含有される金属であってもよい。また、本発明の皮膜では、これ以外の金属あるいは金属化合物が共存することを排除するものではない。しかし、本発明の公害防止上の趣旨からして、クロムやクロム化合物が除外されることは当然である。これによりクロムフリーの皮膜が得られるからである。

皮膜中に成分 (γ) を導入する方法を例示すれば、Mg、Mn、Al のりん酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などとして皮膜組成物に含有させればよい。

皮膜中での上記成分 (γ) の片面あたりの付着量は、Mg、Mn、Al 換算の合計で $0.5 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ とする。Mg、Mn、Al 換算の合計での付着量が 0.5 mg/m^2 未満では成分 (γ) の添加による効果が十分に期待できず、一方、 800 mg/m^2 を超えると耐食性、皮膜外観に問題が生じる。より好ましい付着量は、 $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 、特に好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。

本発明では、上記成分 (δ) である 4 価のバナジウム化合物は、4 価のバナジウム化合物を主成分 (50 wt% 以上) として含んでいれば、他の価数のバナジウム化合物を含有してもかまわない。当然のことながら、成分 (δ) としては 4 価のバナジウム化合物の含有率が高い方が好ましく、4 価のバナジウム化合物のみを含有するのがより好ましい。好ましい例として、4 価バナジウムの酸化物、水酸化物、硫化物、硫酸物、炭酸物、ハロゲン化物、窒化物、フッ化物、炭化物、シアン化物 (チオシアン化物) およびこれらの塩などが挙げられる。これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。また、4 価のバナジウム化合物としては、特に耐食性および耐黒変性の観点から、5 価のバナジウム化合物を予め還元剤を用いて 4 価に還元したものをを用いることが好ましい。この場合、用いる還元剤は無機系、有機系いずれでもよいが、有機系がより好ましい。

上記成分 (δ) として、5 価のバナジウム化合物を主成分として使用した場合には、処理液の安定性が劣るため均一な皮膜形成ができず、十分な耐食性が得られない。また、2 価、3 価のバナジウム化合物を主成分として使用した場合も耐食性が劣る。これに対して 4 価のバナジウム化合物を用いた場合にはそのような

問題はなく、上記成分 (α) ~ (γ) との相乗効果により優れた耐食性が得られる。

皮膜中での上記成分 (δ) の片面あたりの付着量は、V換算で0.1~50 mg/m²とする。V換算の付着量が0.1 mg/m²未満では成分 (δ) の添加による効果が十分に期待できず、一方、50 mg/m²を超えると皮膜の着色、黒変の問題が生じる。より好ましい付着量は0.5~30 mg/m²、特に好ましくは1~10 mg/m²である。

以上のような成分を含む第1皮膜 (複合酸化皮膜) をめっき鋼板の表面に形成することにより、極めて優れた耐食性が得られる。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のような機構によるものと推定される。

すなわち、まず、バリア性皮膜としての作用効果に関しては、緻密で難溶性の複合酸化物皮膜が腐食因子を遮断することにより、高度なバリア効果が得られる。これは、i : シリカがりん酸またはりん酸化合物と成分 (γ) の金属と共に安定で緻密なバリア皮膜を形成すること、ii : シリカ中のケイ酸イオンが腐食環境下で塩基性塩化亜鉛の形成を促し、バリア性を向上させること、iii : 4価のバナジウム化合物を添加することにより、4価のバナジルイオン: VO_2^+ やその錯イオン (例えば、 $[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$) とりん酸イオンとが皮膜中で難溶性の塩を形成し、この塩がバリア性を向上させること、iv : 4価のバナジウム化合物は5価のバナジウム化合物と異なり、処理液安定性に優れているため均一な皮膜形成が可能となること、などによるものと考えられる。特には、りん酸イオンやシリカとの結合を介して成分 (γ) の金属及びバナジウム化合物が取り込まれた緻密且つ難溶性の皮膜が形成され、且つ上記 i ~ iv の作用が有機的に組み合わされることにより、高度のバリア効果が得られるものと考えられる。

さらに、複合酸化物皮膜は上記のような高度なバリア効果に加えて、優れた自己補修効果を有する。これは、I : 皮膜に欠陥が生じた場合に、カソード反応によってOHイオンが生成して界面がアルカリ性になることにより上記成分 (γ) が金属水酸化物として沈殿し、緻密で難溶性の生成物として欠陥を封鎖し、腐食

反応を抑制すること、Ⅱ：上述したようにりん酸またはりん酸化合物は複合酸化物皮膜の緻密性の向上に寄与するとともに、皮膜欠陥部で腐食反応であるアノード反応によって溶解した亜鉛イオンをりん酸成分が捕捉し、難溶性のりん酸亜鉛化合物としてそこに沈殿生成物を形成すること、Ⅲ：4価のバナジウム化合物は、その酸化作用のためにバナジウム化合物自身が還元され、酸化物や水酸化物などの形態の皮膜がめっき層の表面に形成され、これが自己補修作用を示すこと、などによるものと考えられる。この自己補修効果についても、特に、りん酸イオンやシリカとの結合を介して成分（γ）の金属及びバナジウム化合物が取り込まれた皮膜が形成され、且つ上記Ⅰ～Ⅲの作用が有機的に組み合わせられることにより、高度の自己補修効果が得られるものと考えられる。

そして、以上のような高度のバリア効果と自己補修効果とにより、極めて優れた耐食性が実現されるものである。

次に、上記複合酸化物皮膜（第1層皮膜）の上部に形成される第2層皮膜（以下、有機皮膜とも呼ぶ）について説明する。

第1層皮膜の上部に形成される有機皮膜は、OH基およびCOOH基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機高分子樹脂（A）（以下、樹脂（A）とも呼ぶ）と、自己補修性発現物質である下記（a）～（e）からなる群より選ばれる少なくとも1種の防錆添加成分（B）とを含むものである。

（a）りん酸塩

（b）Caイオン交換シリカ

（c）モリブデン酸塩

（d）酸化ケイ素

（e）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

なお、これらの防錆添加成分は、該（a）～（e）からなる群より選ばれる少なくとも1種を主成分として含有すればよい。

有機皮膜の基体樹脂としては、OH基および/またはCOOH基を有する有機高分子樹脂（A）を用いる。本発明で言う基体樹脂とは、防錆添加成分（B）が添加された有機皮膜を形成するための原料樹脂のことである。

好ましい有機高分子樹脂（A）としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂、アクリル系共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。しかし、該樹脂（A）は、その原料モノマーがOH基および/またはCOOH基を含有していなくても、樹脂そのものを酸化したり炭酸化したりしてOH基および/またはCOOH基を導入して得ることもできる。このような原料樹脂としては、ポリブタジエン樹脂、ポリアミン樹脂およびポリフェニレン樹脂などを例示できる。また、OH基および/またはCOOH基を有する化合物との共重合化やOH基および/またはCOOH基を有する化合物による変性によって得ることもできる。これらの樹脂は、2種以上の混合物あるいは付加重合物などが挙げられるとして用いることもできる。

例えば、変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、及びこれらの樹脂の付加物若しくは縮合物などが挙げられる。

エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラックなどをグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドまたはポリアルキレングリコールを付加し、グリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、ポリエーテル系エポキシ樹脂などを用いることができる。

これらエポキシ樹脂は、特に低温での硬化を必要とする場合には、数平均分子量1500以上のものが望ましい。

変性エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基またはヒドロキシル基に各種変性剤を反応させた樹脂が挙げられる。例えば、乾性油脂肪酸中の

カルボキシ基を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸などで変性したエポキシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂にイソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂にアルカノールアミンを付加したアミン付加ウレタン変性エポキシ樹脂などを挙げるができる。

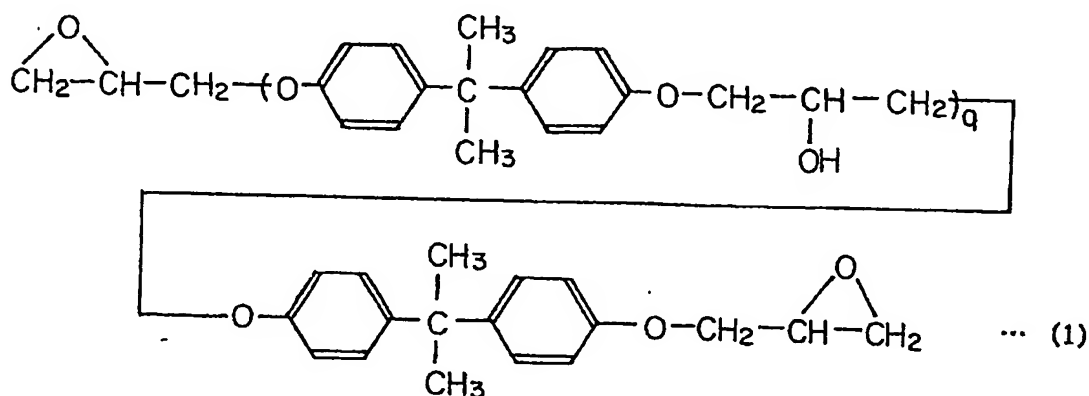
上記エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分とを、溶液重合法、エマルション重合法または懸濁重合法などによって合成した樹脂を挙げるができる。

上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、*n*-, *i*s-o-若しくは*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のC1~24アルキルエステル; アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドのC1~4アルキルエーテル化物; N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げるができる。

また、エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば特別な制約はない。

また、このエポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

前記エポキシ樹脂として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピハロヒドリンとの反応生成物である下記(1)式に示される化学構造を有する樹脂であり、このエポキシ樹脂は特に耐食性に優れているため好ましい。



(q : 0 ~ 50)

このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂の製造法は当業界において広く知られている。また、上記化学構造式において、qは0~50、好ましくは1~40、特に好ましくは2~20である。

なお、樹脂(A)は、有機溶剤溶解型、有機溶剤分散型、水溶解型、水分散型のいずれであってもよい。

上記ポリヒドロキシポリエーテル樹脂は、単核型若しくは2核型の2価フェノール、または単核型と2核型との混合2価フェノールを、アルカリ触媒の存在下にほぼ等モル量のエピハロヒドリンと重縮合させて得られる重合体である。単核型2価フェノールの代表例としてはレゾルシン、ヒドロキノン、カテコールが挙げられ、2核型フェノールの代表例としてはビスフェノールAが挙げられる。

フェノール樹脂

フェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとの反応により得られる熱硬化性樹脂であって、従来のものをそのまま用いることもできる。例えば、クレゾール樹脂やキシレノール樹脂なども用いることができる。

ウレタン樹脂

ウレタン樹脂としては、例えば、油変性ポリウレタン樹脂、アルキド系ポリウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂などを挙げることができる。

アルキド樹脂

アルキド樹脂としては、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂、高分子量オイルフリーアルキド樹脂などを挙げることができる。

アクリル系樹脂

アクリル系樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸及びその共重合体、ポリアクリル酸エステル及びその共重合体、ポリメタクリル酸エステル及びその共重合体、ポリメタクリル酸エステル及びその共重合体、ウレタンーアクリル酸共重合体（またはウレタン変性アクリル樹脂）、スチレンーアクリル酸共重合体などが挙げられる。さらにこれらの樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂を用いてもよい。

ポリオレフィン樹脂（エチレン樹脂）

ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、カルボキシル変性ポリオレフィン樹脂などのエチレン系共重合体、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体、エチレン系アイオノマーなどが挙げられる。さらに、これらの樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂を用いてもよい。

アクリルシリコン樹脂

アクリルシリコン樹脂としては、例えば、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖または末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、これに硬化剤を添加したものなどが挙げられる。これらのアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性が期待できる。

フッ素樹脂

フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン共重合体が挙げられる。これには例えば、モノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテルなどと、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）とを共重合させた共重合体がある。

これらフッ素樹脂を用いた場合には、優れた耐候性と優れた疎水性が期待できる。

これらのなかでは熱硬化性樹脂が好ましい。中でも、酸素などの腐食因子に対して優れた遮断性を有するエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂が最適である。両者は、とりわけ高度な導電性及びスポット溶接性を得るために皮膜の付着量を少なくした場合でも、耐食性と皮膜外観性が維持できるので特に有利である。

さらに本発明では有機皮膜の耐食性の向上を狙いとして、熱硬化性樹脂と硬化剤を配合することが好ましい。この場合、尿素樹脂（ブチル化尿素樹脂など）、メラミン樹脂（ブチル化メラミン樹脂）、ブチル化尿素・メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン化合物、フェノール樹脂などの硬化剤を配合することができる。

また、樹脂の乾燥温度の低温化を狙いとして、樹脂粒子のコア部分とシェル部分とで、ガラス転移点などが異なる樹脂種を用いたコア・シェル構造を有する水分散性樹脂を用いることができる。

また、自己架橋性を有する水分散性樹脂を用いることができる。例えば、樹脂粒子にアルコキシシラン基を付与することによって、樹脂の加熱乾燥時にアルコキシシランの加水分解によるシラノール基の生成と樹脂粒子間のシラノール基の脱水縮合反応を利用した粒子間架橋を生成させることができる。

また、有機皮膜に使用する樹脂としては、有機樹脂をシランカップリング剤を介してシリカと複合化させた有機複合シリケートも好適である。

本発明では、該有機高分子樹脂（A）が、皮膜形成用の有機樹脂と、一部または全部が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有物

(D) との反応生成物 (X) であるのが好ましい。該活性水素含有物 (D) は、混合物でも化合物でもよい。すなわち該活性水素含有物 (D) は、その一部または全部が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) から構成される。本発明において、より好適な樹脂 (A) (あるいは有機高分子樹脂 (A)) は、上述した皮膜形成用の有機樹脂を該活性水素含有物 (D) で変性した反応生成物 (X) であり、該生成物 (X) は、OH基および/またはCOOH基を有する変性樹脂に相当する。

以下、該活性水素含有物 (D) をより明瞭にするため、これを構成する各ユニットについてさらに説明する。

皮膜形成用の有機樹脂 (A) としては、反応性、防食性などの点から、樹脂中にエポキシ基を含有する樹脂が特に好ましい。このエポキシ基含有樹脂 (E) としては、一部または全部が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有物 (D) と反応することにより、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有物 (D) が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はない。

本発明では皮膜形成有機樹脂 (A) の分子中にヒドラジン誘導体を付与することを狙いとしており、このため活性水素含有物 (D) の少なくとも一部 (好ましくは全部) は、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) であることが好ましい。本発明で言う活性水素は、樹脂との反応性の有無により判断できる。例えば、エポキシ基と反応できる水素は活性水素であると判断できる。

皮膜形成有機樹脂 (A) がエポキシ基含有樹脂 (E) である場合、そのエポキシ基と反応する活性水素含有物 (D) は、例えば以下に示すような構成部分を有する。

- ・ 活性水素を有するヒドラジン誘導体
- ・ 活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物
- ・ アンモニア、あるいはカルボン酸などの有機酸
- ・ 塩化水素などのハロゲン化水素

- ・アルコール類、チオール類
- ・活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤

これらは、1種または2種以上を含有できるが、この場合も活性水素含有物(D)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、ヒドラジン誘導体であることが必要である。

前記活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

- (1) カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；
- (2) ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラズロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；
- (3) 1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 3-ジヒドロ-3-オキソ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1, 3, 8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物；
- (4) 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物；
- (5) 5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物；

(6) マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4,5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4,5-ジブromo-3-ピリダゾン、6-メチル-4,5-ジヒドロ-3-ピリダゾンなどのピリダジン化合物

また、これらのなかでも、5員環有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。

これらのヒドラジン誘導体は1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

活性水素含有物(D)の一部として含有できる上記活性水素を有するアミン化合物の代表例として以下のものを挙げるることができる。

(1) ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒド若しくはカルボン酸などのケト化合物と、例えば100~230℃程度の温度で、反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン若しくはイミダゾリンに変性した化合物；

(2) ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i s o-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；

(3) モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られた第2級アミン含有化合物；

(4) モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2' (アミノプロポキシ) エチルエーデルなどのアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物；

活性水素含有物(D)の一部として使用できる上記4級塩化剤は、活性水素有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応

性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。

4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3, 6-ジクロロピリダジンなどである。また、第3級アミンとしては、例えば、N, N-ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げるができる。

皮膜形成有機樹脂(A)と、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有物(D)との反応生成物(X)は、皮膜形成有機樹脂(A)と活性水素含有物(D)とを10~300℃、好ましくは50~150℃で約1~8時間程度反応させて得られるものが好ましい。

この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；

エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコール類やエーテル類；

酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル類；および、

トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等を例示できる。これらの1種または2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性などの面からは、ケトン又はエーテル溶剤が特に好ましい。

皮膜形成有機樹脂 (A) と、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有物 (D) との配合比率は、配合時の重量で、皮膜形成有機樹脂 (A) 100部に対して、活性水素含有物 (D) を0.5～20部とするのが好ましく、特に好ましくは1.0～10部とする。

また、皮膜形成有機樹脂 (A) がエポキシ基含有樹脂 (E) である場合には、エポキシ基含有樹脂 (E) と活性水素含有物 (D) との配合比率は、活性水素含有物 (D) の活性水素の数とエポキシ基含有樹脂 (E) のエポキシ基の数との比率 [活性水素数/エポキシ基数] が0.01～10、より好ましくは0.1～8、さらに好ましくは0.2～4とすることが耐食性などの点から適当である。

また、活性水素含有物 (D) 中における活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) の割合は10～100モル%、より好ましくは30～100モル%、さら好ましくは40～100モル%とすることが適当である。活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) の割合が10モル%以上であれば、有機皮膜に十分な防錆機能を付与することができ、得られる防錆効果は皮膜形成有機樹脂とヒドラジン誘導体を単に混合して使用した場合よりも向上する。

本発明では緻密なバリア皮膜を形成するために、樹脂組成物中に硬化剤を配合し、有機皮膜を加熱硬化させることが望ましい。

樹脂組成物皮膜を形成する場合の硬化方法としては、(1)イソシアネートと樹脂 (A) 中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、(2)メラミン、尿素及びベンゾグアナミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に、炭素数1～5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と樹脂 (A) 中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法、が適当である。このうちイソシアネートと樹脂 (A) 中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

上記(1)の硬化方法で用いるポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族 (複素環を含む) 又は芳香

族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下のものが例示できる。

(1) m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、o-またはp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート。

(2) 上記(1)の化合物単独またはそれらの混合物と多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；

グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；

ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；および、

ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど）との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物。

これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

また、ポリイソシアネート化合物の保護剤（ブロック剤）としては、例えば、

(1) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコールなどの脂肪族モノアルコール類。

(2) エチレングリコールおよび／またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例えば、メチル、エチル、プロピル（n-, i s o）、ブチル（n-, i s o, s e c）などのモノエーテル

(3) フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール

(4) アセトキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム

などが使用できる。これらの1種または2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得ることができる。

このようなポリイソシアネート化合物 (F) は、硬化剤として皮膜形成有機樹脂 (A) に対し、 $(A) / (F) = 95 / 5 \sim 55 / 45$ (不揮発分の重量比)、好ましくは $(A) / (F) = 90 / 10 \sim 65 / 35$ の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネート化合物には吸水性があるが、これを $(A) / (F) = 55 / 45$ 以下で配合すると、有機皮膜の密着性が確保され好適である。さらに、有機皮膜上に上塗り塗装を行った場合、未反応のポリイソシアネート化合物が塗膜中に移動せず、塗膜の硬化や密着性を良好にすることができる。このような観点から、ポリイソシアネート化合物 (F) の配合量は $(A) / (F) = 55 / 45$ 以下とすることが好ましい。

なお、皮膜形成有機樹脂 (A) は以上のような架橋剤 (硬化剤) の添加により十分に架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。

また、例えば皮膜形成有機樹脂 (A) にエポキシ基含有樹脂を使用する場合、付着性など若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂とともに公知のアクリル、アルキッド、ポリエステルなどの樹脂を混合して用いることもできる。

次に、自己補修性を発現する物質である防錆添加成分 (B) について説明する。

上記成分 (a) であるりん酸塩は、単塩、複塩などの全ての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、りん酸亜鉛、りん酸マグネシウム、りん酸カルシウム、りん酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、りん酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩または亜りん酸塩のいずれでもよい。さらに、正塩はオルトリン酸塩の他、ポリりん酸塩などの全ての縮合りん酸塩を含む。

また、上記成分 (a) であるりん酸塩とともにカルシウム化合物を複合添加することにより、耐食性をさらに向上させることができる。カルシウム化合物は、

カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよい。これらは、1種または2種以上を使用できる。

また、カルシウム塩の種類にも特に制限はない。ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、りん酸カルシウムなどのようなカチオンとしてカルシウムのみを含む単塩のほか、りん酸カルシウム・亜鉛、りん酸カルシウム・マグネシウムなどのようなカルシウムとカルシウム以外のカチオンを含む複塩を使用してもよい。

また、上記成分(b)であるCaイオン交換シリカとは、カルシウムイオンを多孔質シリカゲル粉末の表面に固定したもので、腐食環境下でCaイオンが放出されて沈殿膜を形成する。

Caイオン交換シリカとしては任意のものをを用いることができる。平均粒子径が $6\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $4\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、例えば、平均粒子径が $2\sim 4\mu\text{m}$ のものをを用いることができる。Caイオン交換シリカの平均粒子径が $6\mu\text{m}$ 以下であると耐食性が向上するとともに、塗料組成物中での分散安定性が向上する。

Caイオン交換シリカ中のCa濃度は $1\text{wt}\%$ 以上が好ましい。より望ましくは $2\sim 8\text{wt}\%$ である。Ca濃度が $1\text{wt}\%$ であればCa放出による防錆効果が十分に得られる。なお、Caイオン交換シリカの表面積、pH、吸油量については特に限定されない。

以上のようなCaイオン交換シリカとしては、W.R.Grace&Co.製のSHIELDDEX C303 (平均粒子径 $2.5\sim 3.5\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $3\text{wt}\%$)、SHIELDDEX AC3 (平均粒子径 $2.3\sim 3.1\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6\text{wt}\%$)、SHIELDDEX AC5 (平均粒子径 $3.8\sim 5.2\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6\text{wt}\%$) (以上、いずれも商品名)、富士シリシア化学(株)製のSHIELDDEX (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6\sim 8\text{wt}\%$)、SHIELDDEX SY710 (平均粒子径 $2.2\sim 2.5\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6.6\sim 7.5\text{wt}\%$) (以上、いずれも商品名)などを用いることができる。

上記成分(c)であるモリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はない。例えば、オルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩などが挙げられる。また、単塩、複塩などの全ての塩を含み、複塩としてはりん酸モリブデン酸塩などが挙げられる。

上記成分(d)である酸化ケイ素は、コロイダルシリカ、フュームドシリカのいずれでもよい。コロイダルシリカとしては、水系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、日産化学工業(株)製のスノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC、スノーテックスS(以上、いずれも商品名)、触媒化成工業(株)製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN(以上、いずれも商品名)、旭電化工業(株)製のアデライトAT-20~50、アデライトAT-20N、アデライトAT-300、アデライトAT-300S、アデライトAT20Q(以上、いずれも商品名)などを用いることができる。

また、溶剤系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、日産化学工業(株)製のオルガノシリカゾルMA-ST-M、オルガノシリカゾルIPA-ST、オルガノシリカゾルEG-ST、オルガノシリカゾルE-ST-ZL、オルガノシリカゾルNPC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST-ZL、オルガノシリカゾルXBA-ST、オルガノシリカゾルMIBK-ST(以上、いずれも商品名)、触媒化成工業(株)製のOSCAL-1132、OSCAL-1232、OSCAL-1332、OSCAL-1432、OSCAL-1532、OSCAL-1632、OSCAL-1722(以上、いずれも商品名)などを用いることができる。

特に、有機溶剤分散型シリカゾルは、分散性に優れ、ヒュームドシリカよりも耐食性に優れている。

また、ヒュームドシリカとしては、例えば、日本アエロジル(株)製のAEROSIL R971、AEROSIL R812、AEROSIL R811、A

EROSIL R974、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 300CF（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。

微粒子シリカは、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制することができると考えられている。

耐食性の観点からは、微粒子シリカは、粒子径が5～50nmのものが好ましい。望ましくは5～20nm、さらに好ましくは5～15nmのものをを用いる。

上記成分（e）の有機化合物のうち、トリアゾール類としては、1，2，4-トリアゾール、3-アミノ-1，2，4-トリアゾール、3-メルカプト-1，2，4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1，2，4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールなどが、またチオール類としては、1，3，5-トリアジン-2，4，6-トリチオール、2-メルカプトベンツイミダゾールなどが挙げられる。またチアジアゾール類としては、5-アミノ-2-メルカプト-1，3，4-チアジアゾール、2，5-ジメルカプト-1，3，4-チアジアゾールなどが、またチアゾール類としては、2-N，N-ジエチルチオベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール類などが挙げられる。またチウラム類としては、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが挙げられる。

有機皮膜中での上記防錆添加成分（B）の合計の配合量（上記成分（a）～（e）の中から選ばれる1種以上の自己補修性発現物質の合計の配合量）は、固形分として、樹脂（有機高分子樹脂（A））100質量部に対して、1～100質量部であるのが好ましい。より好ましくは5～80質量部、さらに好ましくは10～50質量部とする。ここで言う固形分とは、配合時に固体の物と定義される。防錆添加成分（B）の配合量が1質量部以上であれば耐食性が向上する。一方、配合量が100質量部以下である方が経済的である。

本発明の有機皮膜は、乾燥膜厚で0.1～5μmでなければならない。好ましくは0.3～3μm、さらに好ましくは0.5～2μmとする。有機皮膜の膜厚

が0.1 μm 未満では耐食性が不十分であり、一方、膜厚が5 μm を超えると導電性が低下する。

以上述べた第2層皮膜である有機皮膜の防食機構については、次のように考えられる。

すなわち、OH基および／またはCOOH基を有する有機高分子樹脂（A）（好ましくは熱硬化性樹脂、さらに好ましくはエポキシ樹脂および／または変性エポキシ樹脂）が架橋剤との反応により緻密なバリア皮膜を形成する。このバリア皮膜は、酸素などの腐食因子の透過抑制能に優れ、また分子中のOH基やCOOH基により素地との強固な結合力が得られるため、特に優れた耐食性（バリア性）が得られるものと考えられる。

また、本発明では上記のような特定の有機高分子樹脂からなる有機皮膜中に、防錆添加成分（B）（自己補修性発現物質）を適量配合する。これにより、特に優れた防食性能（自己修復効果）を得ることができる。この特定の有機皮膜中に上記（a）～（e）の成分を配合したことにより得られる防食機構は以下のように考えられる。

まず、上記（a）の成分は、腐食環境化において加水分解によってりん酸イオンに解離し、溶出金属と錯形成反応を起こすことにより保護皮膜を形成する。

また、上記（b）の成分の場合は、腐食環境下でNaイオンなどのカチオンが侵入すると、イオン交換作用によりシリカ表面のCaイオンが放出される。さらに、腐食環境下でのカソード反応によりOHイオンが生成してめっき界面近傍のpHが上昇すると、Caイオン交換シリカから放出されたCaイオンがCa(OH)₂としてめっき界面近傍に沈殿し、緻密で難溶性の生成物として欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制する。また、溶出した亜鉛イオンはCaイオンと交換されてシリカ表面に固定される効果も考えられる。

また、上記（c）の成分は、不動態化効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食環境下で溶存酸素と共にめっき皮膜表面に緻密な酸化物を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。

また、上記（d）の成分は、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制する。

また、上記（e）の成分は吸着効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食によって溶出した亜鉛やアルミニウムが、上記（e）の成分が有する窒素や硫黄を含む極性基に吸着して不活性皮膜を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。

一般の有機皮膜中に上記（a）～（e）の成分を配合した場合でも、ある程度の防食効果は得られる。しかし、本発明のように特定の有機高分子樹脂からなるバリア性に優れた有機皮膜中に上記（a）～（e）の自己補修性発現物質を配合したことにより、両者の効果（バリア性と自己補修性）が複合化し、これにより極めて優れた防食効果が発揮されるものと考えられる。

また、上記（a）の成分とともにカルシウム化合物を複合添加した場合には、カルシウム化合物は、腐食環境下においてめっき金属よりも優先的に溶出することにより、めっき金属の溶出をトリガーとせずによりん酸イオンと錯形成反応を起こして緻密で難溶性の保護皮膜を形成し、腐食反応を抑制する。

なお、以上述べた（a）～（e）の成分のうちの2種以上を複合添加すれば、各々の成分による腐食抑制作用が複合化されるため、より優れた耐食性が得られる。

また、有機皮膜中には上記の防錆添加成分に加えて、腐食抑制剤として、他の酸化物微粒子（例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなど）、リンモリブデン酸塩（例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど）、有機りん酸及びその塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など）、有機インヒビター（例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など）などの1種または2種以上を添加できる。

有機皮膜中には、さらに必要に応じて、皮膜の加工性を向上させる目的で固形潤滑剤を配合することができる。

本発明に適用できる固形潤滑剤としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。これらの1種または2種以上を用いることができる。

(1) ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス：例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素など

(2) フッ素樹脂微粒子：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂（ポリ4フッ化エチレン樹脂など）、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂など

また、この他にも、脂肪酸アミド系化合物（例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなど）、金属石けん類（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど）、金属硫化物（例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど）、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩などの1種または2種以上を用いてもよい。

以上の固形潤滑剤の中でも、特に、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂微粒子（なかでも、ポリ4フッ化エチレン樹脂微粒子）が好適である。

ポリエチレンワックスとしては、例えば、ヘキスト社製のセリダスト 9615 A、セリダスト 3715、セリダスト 3620、セリダスト 3910（以上、いずれも商品名）、三洋化成（株）製のサンワックス 131-P、サンワックス 161-P（以上、いずれも商品名）、三井石油化学（株）製のケミパール W-100、ケミパール W-200、ケミパール W-500、ケミパール W-800、ケミパール W-950（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。

また、フッ素樹脂微粒子としては、テトラフルオロエチレン微粒子が最も好ましい。例えば、ダイキン工業（株）製のルブロン L-2、ルブロン L-5（以上、いずれも商品名）、三井・デュポン（株）製のMP1100、MP1200（以上、いずれも商品名）、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオンディスパージョン AD1、フルオンディスパージョン AD2、フルオン L141J、フルオン L150J、フルオン L155J（以上、いずれも商品名）などが好適である。

また、これらのなかで、ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレン微粒子の併用により特に優れた潤滑効果が期待できる。

有機皮膜中での固形潤滑剤の配合量は、樹脂（有機高分子樹脂（A））100質量部に対して、1～80質量部、好ましくは3～40質量部とすることが好ましい。固形潤滑剤の配合量が1質量部以上であれば潤滑効果が十分に得られ、一方、配合量が80質量部以下であると塗装性が向上するので好ましい。

有機皮膜中には、さらに必要に応じて、添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種又は2種以上を添加することができる。

本発明の表面処理鋼板は、上述した複合酸化物皮膜の構成成分を含む処理液で亜鉛含有めっき鋼板またはアルミニウム含有めっき鋼板の表面を処理（処理液を塗布）した後、加熱乾燥させ、次いでその上層に、上述した特定の有機高分子樹脂（A）と防錆添加成分（B）とを含み（好ましくは主成分とする）、さらに必要に応じて固形潤滑剤などが添加された塗料組成物を塗布し、加熱乾燥させることにより製造される。

なお、めっき鋼板の表面は、上記処理液を塗布する前に必要に応じてアルカリ脱脂処理し、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理などの前処理を施すことができる。

亜鉛含有めっき鋼板またはアルミニウム含有めっき鋼板の表面を処理液で処理し、複合酸化物皮膜（第1層皮膜）を形成するには、

(α) シリカと、

(β) リン酸及び／又はりん酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を含む複合化合物からなる群の中から選ばれる1種以上と、

(δ) 4価のバナジウム化合物と、

を含有し、さらに必要に応じて上述した各添加成分（有機樹脂成分、鉄族金属イオン、腐食抑制剤、その他の添加剤）を添加した処理液（水溶液）で処理し、しかる後加熱乾燥させることが好ましい。

第1層皮膜用の処理液をめっき鋼板表面にコーティングする方法としては、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式のいずれでもよい。塗布方式ではロールコーター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの塗布手段を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。処理液の温度に特別な制約はないが、常温～60℃程度が適当である。常温以下では冷却などのための設備が必要となるため不経済であり、一方、60℃を超えると溶媒が蒸発し易くなるため処理液の管理が難しくなる。

上記のように処理液をコーティングした後、通常、水洗することなく加熱乾燥を行う。本発明で使用する処理液は下地めっき鋼板との反応により難溶性塩を形成するため、処理後に水洗を行ってもよい。コーティングした処理液を加熱乾燥

する方法は任意である。例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などの手段を用いることができる。耐食性の観点からは高周波誘導加熱炉が特に好ましい。この加熱乾燥処理は到達板温で50～300℃、望ましくは80～200℃、さらに望ましくは80～160℃の範囲で行うことが望ましい。加熱乾燥温度が50℃以上であれば、耐食性が十分となる。一方、加熱乾燥温度が300℃以下の方が経済的である。

以上のようにして亜鉛含有めっき鋼板またはアルミニウム含有めっき鋼板の表面に第1層皮膜である複合酸化物皮膜を形成した後、その上層に第2層皮膜（有機皮膜）形成用の塗料組成物を塗布する。塗料組成物を塗布する方法としては、塗布法、浸漬法、スプレー法などの任意の方法を採用できる。塗布法としては、ロールコーター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの方法を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理またはスプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

塗料組成物の塗布後は、通常は水洗することなく、加熱乾燥を行うが、塗料組成物の塗布後に水洗工程を実施しても構わない。加熱乾燥処理には、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。耐食性の観点からは高周波誘導加熱炉が特に好ましい。加熱処理は、到達板温で50～350℃、好ましくは80℃～250℃の範囲で行うことが望ましい。加熱温度が50℃以上であれば、耐食性が十分となる。また、加熱温度が350℃以下の方が経済的である。

本発明は、以上述べたような皮膜を両面または片面に有する鋼板を含むものである。したがって、本発明鋼板の形態としては、例えば、以下のようなものがある。

- (1) 片面：めっき皮膜—複合酸化物皮膜—有機皮膜、片面：めっき皮膜
- (2) 片面：めっき皮膜—複合酸化物皮膜—有機皮膜、片面：めっき皮膜—公知のりん酸塩処理皮膜など

(3) 両面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜

(4) 片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜、片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜

(5) 片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜、片面：めっき皮膜－有機皮膜

実施例

第1層皮膜を形成するため、表1に示すシリカ(α)、表2に示すりん酸および/またはりん酸化合物(β)、表3に示す金属成分を含有する金属化合物(γ)としてりん酸Mnまたはりん酸Mgまたはリン酸A1、表4に示す4価のバナジウム化合物(δ)などを適宜、水に配合した処理液を調製した。また、第2層皮膜を形成するため、表5に示す樹脂(A)に表6に示す防錆添加剤(B)を適宜配合した塗料組成物を調製した。

なお、表5のD変性樹脂A'およびD変性樹脂A''は、以下の方法により合成した。

[D変性樹脂A']

EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1870部とビスフェノールA912部、テトラエチルアンモニウムブロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、3,5-ジメチルピラゾール(分子量96)を96部とジブチルアミン(分子量129)を129部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン205部を加えて、固形分60%のピラゾール変性エポキシ樹脂を得た。これをD変性樹脂A'とする。この樹脂(A')は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を50mol%含む活性水素含有物(D)との生成物(X)に相当する。

〔D変性樹脂A''〕

EP1007（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量2000）4000部とエチレングリコールモノブチルエーテル2239部を四つ口フラスコに仕込み、120℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものを100℃に冷却し、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（分子量84）を168部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン540部を加えて、固形分60%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これをD変性樹脂A''とする。この樹脂（A''）は、皮膜形成有機樹脂（A）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）を100mol%含む活性水素含有物（D）との生成物（X）に相当する。

被処理原板としては表7に示す各種めっき鋼板を用いた。これらのめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理、水洗乾燥した後、上記第1層皮膜形成用の処理液を塗布し、高周波誘導加熱炉を用いて到達板温で140℃となるよう乾燥させた。次いで、その上部に上記第2層皮膜形成用の塗料組成物を塗布し、高周波誘導加熱炉を用いて到達板温で140℃となるよう乾燥させ、発明例および比較例の表面処理鋼板を得た。なお、第1層及び第2層皮膜の膜厚は、皮膜組成物の加熱残分や処理時間等により調整した。

めっき鋼板の種類と第1層皮膜の構成などを表8-1、表8-2および表8-3に、第2層皮膜の構成などを表9-1、表9-2および表9-3に示した。得られた表面処理鋼板の品質（皮膜外観、耐食性、導電性）の評価結果を表10-1、表10-2および表10-3に示した。

なお、各品質の測定及び評価方法は、以下の通りである。

（1）湿潤試験後の皮膜外観

各サンプルについて、80℃で相対湿度が98%の環境下で1日放置した後、皮膜外観を目視で評価した。その評価基準は以下のとおりである。

- ◎ ：着色および変色なし（湿潤試験前と同じ）
- ：斜めからみて確認できる程度のごくうすい着色

○ー：面積率5%未満の明らかな着色および変色

△：面積率5%以上20%未満の明らかな着色および変色

×：面積率20%以上の明らかな着色および変色

(2) 耐白錆性

各サンプルについて、塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）を施し、所定時間後の白錆面積率で評価した。その評価基準は以下のとおりである。

◎：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、10%未満

○ー：白錆発生面積率10%以上、25%未満

△：白錆発生面積率25%以上、50%未満

×：白錆発生面積率50%以上、100%以下

(3) 導電性

JIS C 2550に基づき層間絶縁抵抗値を測定した。その評価基準は以下のとおりである。

○： $3\Omega\text{cm}^2$ /枚 未満

△： $3\sim 5\Omega\text{cm}^2$ /枚

×： $5\Omega\text{cm}^2$ /枚 超え

表 10-1、表 10-2 および表 10-3 によれば、本発明例は湿潤試験後の皮膜外観、耐白錆性（耐食性）、導電性のいずれにも優れている。一方、比較例では、湿潤試験後の皮膜外観、耐白錆性（耐食性）、導電性のいずれか一つ以上が本発明例に比べ劣っている。

以上のように、本発明の表面処理鋼板は、皮膜中に6価クロムなどの公害規制物質を含有することなく優れた耐食性を示し、しかも導電性および皮膜外観にも優れている。

表1

No	(α)シリカ
1	スノーテックスOS
2	スノーテックスO
3	AEROSIL 200
4	AEROSIL 300

表2

No	(β)リン酸・リン酸化合物
1	オルトトリリン酸
2	ピロリン酸

表3

No	(γ)金属化合物中の金属成分
1	Mg
2	Mn
3	Al

表4

No	(δ)バナジウム化合物	価数
1	VOSO_4	4
2	VCl_4	4
3	V_2O_4	4
4	NH_4VO_3	5
5	VCl_3	3
6	VO	2

表5

No.	有機樹脂(A)
1	エポキシ樹脂
2	ウレタン樹脂
3	D変性樹脂A'
4	D変性樹脂A''

表6

No.	防錆添加成分(B)			
	(a) リン酸塩	(b) Caイオン交換シカ	(c) モリブデン酸塩	(d) 酸化ケイ素
1	リン酸Zn	-	-	-
2	-	Caイオン交換シカ	-	-
3	-	-	リン酸モリブデン酸Al	-
4	-	-	-	コロイダルシカ
5	-	-	-	-
テトラエチルチウラムシスルファイド				

表7

No.	めっき鋼板	付着量※ (g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	溶融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe: 10wt%)	60
4	Zn-Ni合金めっき鋼板 (Ni: 12wt%)	20
5	Zn-Co合金めっき鋼板 (Co: 0.5wt%)	20
6	Zn-Cr合金めっき鋼板 (Cr: 12wt%)	20
7	溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板 (Al: 5wt%, Mg: 0.5wt%)	90
8	電気Zn-SiO ₂ 分散めっき鋼板	20
9	Zn-Al-Mg合金めっき鋼板 (Al: 6wt%, Mg: 3wt%)	120
10	溶融Zn-Mg合金めっき (Mg: 0.5wt%)	150

※片面あたりの付着量

表8-1

区分	No.	めっき 鋼板 ※1	第1層皮膜									
			(α)シリカ		(β)リン酸・リン酸化合物		(γ)金属成分		(δ)バナジウム化合物			
			種類 ※2	SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※3	P換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※4	Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※5	V換算 付着量 (mg/m ²)		
比較例	1	1	100	1	50	1	25	3	0			
発明例	2	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	3	1	100	1	50	1	25	3	30			
発明例	4	1	100	1	50	1	25	3	50			
発明例	5	1	100	1	50	1	25	3	70			
発明例	6	1	100	1	50	1	25	1	10			
発明例	7	1	100	1	50	1	25	2	10			
比較例	8	1	100	1	50	1	25	4	10			
比較例	9	1	100	1	50	1	25	5	10			
比較例	10	1	100	1	50	1	25	6	10			
発明例	11	2	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	12	3	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	13	4	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	14	5	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	15	6	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	16	7	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	17	8	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	18	9	100	1	50	1	25	3	10			

※1・表7のめっき鋼板N-

※1:表7のめっき鋼板No.

※2:表1のシリカNo.

※3:表2のリン酸・リン酸化合物No.

※4:表3の金属成分No.

※5:表4のバナジウム化合物No.

表8-2

区分	No.	めっき 鋼板 ※1	第1層皮膜									
			(α)シリカ		(β)リン酸・リン酸化合物		(γ)金属成分		(δ)バナジウム化合物		種類 ※5	V換算 付着量 (mg/m ²)
			種類 ※2	SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※3	P換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※4	Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²)				
発明例	19	10	1	100	1	50	1	25	3	10		
比較例	20	1	1	0	1	50	1	25	3	10		
発明例	21	1	1	500	1	50	1	25	3	10		
発明例	22	1	1	2000	1	50	1	25	3	10		
比較例	23	1	1	2500	1	50	1	25	3	10		
発明例	24	1	2	100	1	50	1	25	3	10		
発明例	25	1	3	100	1	50	1	25	3	10		
発明例	26	1	4	100	1	50	1	25	3	10		
比較例	27	1	1	100	1	0	1	25	3	10		
発明例	28	1	1	100	1	250	1	25	3	10		
発明例	29	1	1	100	1	800	1	25	3	10		
比較例	30	1	1	100	1	1100	1	25	3	10		
発明例	31	1	1	100	2	50	1	25	3	10		
比較例	32	1	1	100	1	50	1	0	3	10		
発明例	33	1	1	100	1	50	1	250	3	10		
発明例	34	1	1	100	1	50	1	600	3	10		
比較例	35	1	1	100	1	50	1	900	3	10		
発明例	36	1	1	100	1	50	2	25	3	10		

※1:表7のめっき鋼板No.

※2:表1のシリカNo.

※3:表2のリン酸・リン酸化合物No.

※4:表3の金属成分No.

※5:表4のバナジウム化合物No.

表8-3

区分	No.	めっき 鋼板 ※1	第1層皮膜									
			(α)シリカ		(β)リン酸・リン酸化合物		(γ)金属成分		(δ)バナジウム化合物			
			種類 ※2	SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※3	P換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※4	Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²)	種類 ※5	V換算 付着量 (mg/m ²)		
発明例	37	1	100	1	50	3	25	3	10			
発明例	38	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	39	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	40	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	41	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	42	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	43	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	44	1	100	1	50	1	25	3	10			
比較例	45	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	46	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	47	1	100	1	50	1	25	3	10			
比較例	48	1	100	1	50	1	25	3	10			
比較例	49	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	50	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	51	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	52	1	100	1	50	1	25	3	10			
発明例	53	1	100	1	50	1	25	3	10			
比較例	54	1	100	1	50	1	25	3	10			

※1: 表7のめっき鋼板No.

※2: 表1のシリカNo.

※3: 表2のリン酸・リン酸化合物No.

※4: 表3の金属成分No.

※5: 表4のバナジウム化合物No.

表9-1

区分	No.	第2層皮膜			
		有機樹脂 (A) ※6	防錆添加 成分(B) ※7	(A)/(B) 配合比 ※8	皮膜厚 (μm)
比較例	1	3	2	100:30	1.0
発明例	2	3	2	100:30	1.0
発明例	3	3	2	100:30	1.0
発明例	4	3	2	100:30	1.0
発明例	5	3	2	100:30	1.0
発明例	6	3	2	100:30	1.0
発明例	7	3	2	100:30	1.0
比較例	8	3	2	100:30	1.0
比較例	9	3	2	100:30	1.0
比較例	10	3	2	100:30	1.0
発明例	11	3	2	100:30	1.0
発明例	12	3	2	100:30	1.0
発明例	13	3	2	100:30	1.0
発明例	14	3	2	100:30	1.0
発明例	15	3	2	100:30	1.0
発明例	16	3	2	100:30	1.0
発明例	17	3	2	100:30	1.0
発明例	18	3	2	100:30	1.0

※6:表5に記載の有機樹脂

※7:表6に記載の防錆添加成分No.

※8:質量比

表9-2

区分	No.	第2層皮膜			
		有機樹脂 (A) ※6	防錆添加 成分(B) ※7	(A)/(B) 配合比 ※8	皮膜厚 (μ m)
発明例	19	3	2	100:30	1.0
比較例	20	3	2	100:30	1.0
発明例	21	3	2	100:30	1.0
発明例	22	3	2	100:30	1.0
比較例	23	3	2	100:30	1.0
発明例	24	3	2	100:30	1.0
発明例	25	3	2	100:30	1.0
発明例	26	3	2	100:30	1.0
比較例	27	3	2	100:30	1.0
発明例	28	3	2	100:30	1.0
発明例	29	3	2	100:30	1.0
比較例	30	3	2	100:30	1.0
発明例	31	3	2	100:30	1.0
比較例	32	3	2	100:30	1.0
発明例	33	3	2	100:30	1.0
発明例	34	3	2	100:30	1.0
比較例	35	3	2	100:30	1.0
発明例	36	3	2	100:30	1.0

※6:表5に記載の有機樹脂

※7:表6に記載の防錆添加成分No.

※8:質量比

表9-3

区分	No.	第2層皮膜			
		有機樹脂 (A) ※6	防錆添加 成分(B) ※7	(A)/(B) 配合比 ※8	皮膜厚 (μ m)
発明例	37	3	2	100:30	1.0
発明例	38	4	2	100:30	1.0
発明例	39	1	2	100:30	1.0
発明例	40	2	2	100:30	1.0
発明例	41	3	1	100:30	1.0
発明例	42	3	3	100:30	1.0
発明例	43	3	4	100:30	1.0
発明例	44	3	5	100:30	1.0
比較例	45	3	—	100:0	1.0
発明例	46	3	2	100:70	1.0
発明例	47	3	2	100:100	1.0
比較例	48	3	2	100:150	1.0
比較例	49	—	—	—	—
発明例	50	3	2	100:30	0.1
発明例	51	3	2	100:30	0.5
発明例	52	3	2	100:30	3.0
発明例	53	3	2	100:30	5.0
比較例	54	3	2	100:30	10.0

※6:表5に記載の有機樹脂

※7:表6に記載の防錆添加成分No.

※8:質量比

表10-1

区分	No.	性能				
		皮膜外觀	耐白錆性 140h後	耐白錆性 200h後	耐白錆性 260h後	導電性
比較例	1	◎	△	×	×	○
発明例	2	◎	◎	◎	◎	○
発明例	3	○	◎	◎	◎	○
発明例	4	○-	◎	◎	◎	○
発明例	5	△	◎	◎	◎	○
発明例	6	○	◎	◎	○	○
発明例	7	○	◎	◎	○	○
比較例	8	○	○	○-	△	○
比較例	9	○	○-	△	△	○
比較例	10	○	○-	△	△	○
発明例	11	◎	◎	◎	◎	○
発明例	12	◎	◎	◎	◎	○
発明例	13	◎	◎	◎	◎	○
発明例	14	◎	◎	◎	◎	○
発明例	15	◎	◎	◎	◎	○
発明例	16	◎	◎	◎	◎	○
発明例	17	◎	◎	◎	◎	○
発明例	18	◎	◎	◎	◎	○

表10-2

区分	No.	性能				
		皮膜外觀	耐白錆性 140h後	耐白錆性 200h後	耐白錆性 260h後	導電性
発明例	19	◎	◎	◎	◎	○
比較例	20	◎	△	×	×	○
発明例	21	○	◎	◎	◎	○
発明例	22	○-	◎	◎	◎	○
比較例	23	△	◎	◎	◎	○
発明例	24	◎	◎	◎	◎	○
発明例	25	◎	◎	◎	◎	○
発明例	26	◎	◎	◎	◎	○
比較例	27	◎	×	×	×	○
発明例	28	◎	◎	◎	○	○
発明例	29	◎	◎	○	○-	○
比較例	30	◎	○	○-	△	○
発明例	31	◎	◎	◎	◎	○
比較例	32	◎	△	×	×	○
発明例	33	○	◎	◎	○	○
発明例	34	○-	◎	○	○-	○
比較例	35	△	○	○-	△	○
発明例	36	◎	◎	◎	◎	○

表10-3

区分	No.	性能				
		皮膜外観	耐白錆性 140h後	耐白錆性 200h後	耐白錆性 260h後	導電性
発明例	37	◎	◎	◎	◎	○
発明例	38	◎	◎	◎	◎	○
発明例	39	◎	◎	◎	○	○
発明例	40	◎	◎	◎	○	○
発明例	41	◎	◎	◎	◎	○
発明例	42	◎	◎	◎	◎	○
発明例	43	◎	◎	◎	◎	○
発明例	44	◎	◎	◎	◎	○
比較例	45	◎	△	×	×	○
発明例	46	◎	◎	◎	○	○
発明例	47	◎	◎	○	○-	○
比較例	48	◎	○	○-	△	○
比較例	49	◎	×	×	×	○
発明例	50	◎	○	○-	○-	○
発明例	51	◎	○	○	○-	○
発明例	52	◎	◎	◎	◎	○
発明例	53	◎	◎	◎	◎	○
比較例	54	◎	◎	◎	◎	△

産業上の利用可能性

本発明の表面処理鋼板は、6価クロムなどの公害規制物質を含有することなく優れた耐食性、導電性および皮膜外観を兼備しているので、作業者、ユーザーあるいは環境に悪影響を及ぼすことなく、自動車、家電あるいは建材等の広範な用途に供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 鋼板；

該鋼板の少なくとも片面に、亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層；

該めっき層の表面に、(α) SiO₂換算で1～2000mg/m²のシリカ、(β) P換算の合計で1～1000mg/m²のりん酸基、(γ) 金属元素に換算して合計で0.5～800mg/m²のMg、MnおよびAlの中から選ばれる少なくとも1種の金属、および(δ) V換算で0.1～50mg/m²の4価のバナジウム化合物を含有する第1層皮膜；

および、該第1層皮膜の表面に、OH基およびCOOH基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する樹脂(A)、および下記(a)～

(e) からなる群より選ばれる少なくとも1種の防錆添加成分(B)を含有し、かつ膜厚が0.1～5μmの第2層皮膜；

(a) りん酸塩

(b) Caイオン交換シリカ

(c) モリブデン酸塩

(d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機化合物

を有する表面処理鋼板。

2. 該樹脂(A)が、皮膜形成用の有機樹脂と、一部または全部が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有物(D)との反応生成物(X)である請求項1に記載の表面処理鋼板。

3. 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) シリカと、(β) リン酸および／またはリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物および

／または複合化合物として含まれる場合を含む) と、(δ) 4価のバナジウム化合物と、を含有するとともに、これら各成分の付着量が、

(α) シリカ : SiO_2 換算で $1 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$

(β) リン酸および／またはリン酸化合物 : P 換算の合計で $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$

(γ) Mg、Mn、Al の中から選ばれる1種以上の金属 : Mg、Mn、Al 換算の合計で $0.5 \sim 800 \text{ mg/m}^2$

(δ) 4価のバナジウム化合物 : V 換算で $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ である複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、OH基および／またはCOOH基を有する有機高分子樹脂(A)を基体樹脂とし、該基体樹脂100質量部

(固形分) に対して下記(a)～(e)の中から選ばれる1種以上の防錆添加成分(B)を合計で1～100質量部(固形分)含有する、膜厚が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の有機皮膜を有することを特徴とする耐食性、導電性および皮膜外観に優れた表面処理鋼板。

(a) リン酸塩

(b) Caイオン交換シリカ

(c) モリブデン酸塩

(d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B15/08, C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B15/08, C23C28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-53980 A (NKK Corp.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims & EP 1291453 A1 & US 2003/0072962 A1	1-3
Y	JP 2002-53979 A (NKK Corp.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims & EP 1291453 A1 & US 2003/0072962 A1	2
Y	WO 2001/042530 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 14 June, 2001 (14.06.01), Claims & JP 2001-544396 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2005 (25.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-300278 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 21 October, 2003 (21.10.03), Claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ B32B15/08、C23C28/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ B32B15/08、C23C28/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-53980 A(日本鋼管株式会社)2002.02.19 特許請求の範囲 & EP 1291453 A1 & US 2003/0072962 A1	1-3
Y	JP 2002-53979 A(日本鋼管株式会社)2002.02.19 特許請求の範囲 & EP 1291453 A1 & US 2003/0072962 A1	2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.01.2005	国際調査報告の発送日 15.02.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区段が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史	4 S 8 9 3 3
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 . 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2001/042530 A1 (東洋鋼板株式会社) 2001. 06. 14 請求の範囲 & JP 2001-544396 A	1-3
Y	JP 2003-300278 A (東洋鋼板株式会社) 2003. 10. 21 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3